

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. August 2002 (15.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/063707 A2(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 8/04**(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP02/01074**(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Februar 2002 (01.02.2002)(25) Einreichungssprache: **Deutsch**(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**(30) Angaben zur Priorität:
101 04 771.1 2. Februar 2001 (02.02.2001) **DE**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KORMANN, Claudius**
[DE/DE]; Frankenstrasse 19, 67105 Schifferstadt (DE).
FISCHER, Andreas [DE/DE]; Dhauner Strasse 27, 67067
Ludwigshafen (DE).(74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PART-**
NER; Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DEIONISING COOLING MEDIA FOR FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM ENTIONISIEREN VON KÜHLMEDIEN FÜR BRENNSTOFF-ZELLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for deionising a cooling medium of a fuel cell (11), said cooling medium circulating in a cooling circuit (20). Said cooling medium is at least intermittently, but preferably continuously, electrochemically deionised. To this end, at least one electrodeionisation cell (23) is arranged in the cooling circuit, a concentrate flow (28) and a diluate flow (27) used as a cooling medium passing through said cell. The concentrate flow (28) can be part of a secondary cooling circuit.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entionisieren eines in einem Kühlkreislauf (20) zirkulierenden Kühlmediums einer Brennstoffzelle (11), wobei man das Kühlmedium zumindest intermittierend, vorzugsweise aber kontinuierlich elektrochemisch entionisiert. Dazu ist in dem Kühlkreislauf wenigstens eine Elektrodeionisationszelle (23) angeordnet, die von einem als Kühlmedium dienenden Diluatstrom (27) und einem Konzentratstrom (28) durchströmt wird. Der Konzentratstrom (28) kann Teil eines Sekundärkühlkreislaufes sein.

Verfahren und Vorrichtung zum Entionisieren von Kühlmedien für Brennstoffzellen

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entionisieren von Kühlmedien für Brennstoffzellen, sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

- Brennstoffzellen sind Vorrichtungen, in denen ein Brennstoff, wie
10 z.B. Methanol, Ethanol, Wasserstoff oder entsprechende Gemische, mit einem Verbrennungsmittel, wie z.B. reinem Sauerstoff, Luft, Chlor- oder Bromgas, kontrolliert verbrannt werden kann, wobei die dabei freigesetzte Reaktionsenergie nicht nur in thermische Energie, sondern auch in elektrische Energie umgewandelt wird.
- 15 Brennstoffzellen werden seit mehreren Jahrzehnten insbesondere in der Raumfahrt zur Erzeugung elektrischer Energie eingesetzt. Aufgrund ihres hohen Wirkungsgrades, ihrer geringen oder völlig fehlenden Schadstoffemission und ihrer geringen Geräuschentwicklung im Betrieb, ist das Interesse am Einsatz von Brennstoffzellen
20 auch in anderen Bereichen in den letzten Jahren stark gestiegen. Hier sind insbesondere der Fahrzeug- und der Kraftwerksbereich zu nennen.
- 25 Brennstoffzellen werden typischerweise nach der Art des Elektrolyten, der die Anoden- und die Kathodenkammer voneinander trennt, klassifiziert. Ein besonders interessanter Brennstoffzellentyp, der sich insbesondere für den Einsatz in kleineren Kraftwerken und für den mobilen Einsatz (beispielsweise als Fahrzeugantrieb)
30 eignet, ist die Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle. Bei dieser Art von Brennstoffzelle wird eine ionenleitfähige Membran als Elektrolyt verwendet. Eine einzelne Festpolymer-Brennstoffzelle umfasst im allgemeinen eine sogenannte Membran/Elektrode-Einheit (membrane electrode assembly, MEA), bei der eine ionenleitfähige
35 Membran zwischen einer Kathode und einer Anode angeordnet ist. Die ionenleitfähige Membran dient dabei gleichzeitig als Trennwand und als Elektrolyt. An der Grenzfläche zwischen den Elektroden und der Membran sind Katalysatorpartikel angeordnet, welche die Umsetzungsreaktion in der Brennstoffzelle fördern. Die Elektroden stehen typischerweise mit porösen Stromsammlern in Kontakt, welche außerdem die Elektrodenstruktur stabilisieren und eine Zufuhr von Brennstoff und Verbrennungsmittel erlauben. Da die Betriebsspannung einer Einzelzelle normalerweise weniger als 1 Volt beträgt, bestehen die meisten Brennstoffzellen aus einem
40 Zellstapel, bei dem zur Erzeugung einer höheren Spannung zahlreiche aufeinandergestapelte Einzelzellen in Serie geschaltet sind. Die typische Betriebstemperatur einer Polymerelektrolyt-Brenn-

2

stoffzelle liegt im Bereich von 100 °C. Höhere Temperaturen können zu einer Beschädigung der Membran führen. Da die elektrochemische Reaktion zwischen dem Brennstoff und den Verbrennungsmitteln exotherm verläuft, muss die Brennstoffzelle üblicherweise gekühlt werden, damit die gewünschte Betriebstemperatur eingehalten werden kann. Da eine relativ große Wärmemenge bei nur geringer Temperaturdifferenz zur Umgebungstemperatur abgeführt werden muss, werden typischerweise flüssige Kühlmittel eingesetzt, die eine ausreichend hohe Wärmekapazität besitzen. Daher sind wässrige Kühlmittel besonders gut geeignet.

Wässrige Kühlmittel weisen jedoch den Nachteil auf, dass sie bei den metallischen Bestandteilen des Kühlkreislafs und der Brennstoffzelle zur Korrosion beitragen können. Außerdem stellt ein Kühlmittel, das eine gewisse elektrische Leitfähigkeit aufweist, ein Sicherheitsproblem bei Brennstoffzellstapeln dar, die bei einer höheren Spannung, beispielsweise bei etwa 50 Volt, betrieben werden.

Da die elektrische Leitfähigkeit eines wässrigen Kühlmittels mit abnehmender Ionenkonzentration ebenfalls abnimmt, wurde bereits vorgeschlagen, entionisierte Kühlmedien für Brennstoffzellen zu verwenden. Beispielsweise ist aus US 5,200,278 oder WO 00/17951 bekannt, Ionentauscher im Kühlkreislauf anzuordnen, so dass das wässrige Kühlmittel für einen gewissen Zeitraum weitgehend frei von ionischen Verunreinigungen bleibt. Wird entionisiertes Wasser als Kühlmittel verwendet, so kann dieses gleichzeitig zur Befeuchtung der in die Brennstoffzelle strömenden Reaktionsteilnehmer verwendet werden, um eine ausreichende Hydratisierung der Polymermembran zu gewährleisten. Nachteilig an den bekannten Systemen ist allerdings, dass der Ionenaustauscher nach einer gewissen Betriebszeit erschöpft ist und ausgetauscht werden muss. Dies ist folglich mit einem hohen Wartungs- und Kostenaufwand verbunden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zum Entionisieren eines Kühlmediums für eine Brennstoffzelle bereitzustellen, das einen weitgehend wartungsfreien Betrieb ermöglicht und einen durch Erschöpfung des Ionenaustauschers erzwungenen Stillstand der Brennstoffzelle vermeidet.

40

Gelöst wird diese Aufgabe durch das Verfahren Entionisieren eines Kühlmediums einer Brennstoffzelle gemäß vorliegendem Anspruch 1. Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen, das in einem ersten Kühlkreislauf zirkulierenden Kühlmedium zumindest intermittierend elektrochemisch zu entionisieren. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet der Kühlkreislauf der Brennstoffzelle praktisch wartungsfrei. Sobald beispielsweise ein Leitfähigkeitssensor ei-

3

nen Anstieg der Leitfähigkeit des Kühlmediums registriert, was einer Zunahme der Ionenkonzentration entspricht, kann Spannung an die Elektroden einer in dem Kühlkreislauf angeordneten elektrochemischen Zelle angelegt werden, welche einen Teil der Ionen aus dem Kühlkreislauf entfernt. Bevorzugt verwendet man Elektrodialysezellen, welche mit oder ohne Ionentauscher betrieben werden können. Werden Ionentauscher verwendet, so bezeichnet man die entsprechenden Zellen auch als Elektrodeionisationszellen. In derartigen Zellen finden die Entionisierung des Mediums und die
10 Regeneration der Ionentauscher gleichzeitig statt.

In dem Kühlkreislauf sind ein oder mehrere Wärmetauscher angeordnet. Gemäß einer Variante der Erfindung ist der erste Kühlkreislauf gleichzeitig der einzige Kühlkreislauf und der oder die Wärmetauscher stehen beispielsweise mit Luft oder Wasser oder einem anderen geeigneten Kühlmedium in Kontakt. Der erste Kühlkreislauf kann allerdings auch als Primärkreislauf mit einem zweiten Kreislauf (Sekundärkreislauf) in thermischem Kontakt stehen.

20 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Entionisierung des Kühlmediums kontinuierlich während des Betriebs der Brennstoffzelle durchgeführt.

Da bei Verwendung von Ionentauschern niedrigere Restleitfähigkeiten des Kühlmediums erreicht werden können als bei einer reinen Elektrodialyse, verwendet man bevorzugt Elektrodeionisationszellen und führt dabei das Kühlmedium als Diluatstrom durch die Zelle. Elektrodeionisationszellen sind an sich bekannt und werden beispielsweise zum Entsalzen von Meerwasser verwendet. Eine solche Elektrodeionisationszelle kann z.B. aus einem Mischbett aus Anionen- und Kationentauscherharzen bestehen. Gemäß einer anderen Variante werden Anionen- und Kationentauscherharze in zwei getrennten Kammern angeordnet. Die Ionentauscherpackungen werden von dem Diluat durchströmt und sind durch ionenselektive Membranen von dem Konzentratstrom getrennt.
35

Vorteilhaft kühlt man den Diluatstrom vor dem Entionisieren ab, um die Temperatur der mit den Ionentauscherkomponenten in Kontakt stehenden Lösungen niedrig zu halten. Dazu kann man beispielsweise die Elektrodeionisationszelle stromabwärts (bezogen auf die Strömungsrichtungen des Diluats) von den Kühlern oder Wärmetauschern des ersten Kühlkreislaufes anordnen.
40

Gemäß einer besonders bevorzugten Variante ist der erste Kühlkreislauf als Primärkühlkreislauf ausgestaltet, wobei der abgereicherte Diluatstrom mit den korrosionsgefährdeten Bauteilen in Kontakt kommt. Den Konzentratstrom der Elektrodeionisationszelle

kann man dann in einem zweiten Kühlkreislauf, dem Sekundärkühlkreislauf, zirkulieren lassen und in einem Hauptwärmetauscher abkühlen. Den abgekühlten Konzentratstrom kann man anschließend zum Abkühlen des Diluatstroms verwenden. Der Sekundärkreislauf des Konzentratstroms kann eine Wasserzufuhr aufweisen, mit der Wasserverluste, die im Betrieb bei der Regeneration der Ionentauscher entstehen, ausgeglichen werden können. Bei dieser Variante wird bevorzugt über einen Primärkühler die Wärme des Diluatstroms nach Verlassen der Brennstoffzelle an den Sekundärkreislauf mit dem Konzentrationsstrom abgeführt. Anschließend durchläuft der gekühlte Diluatstrom die Elektrodeionisationszelle. Der aufgeheizte Konzentrationsstrom wird über den Hauptkühler und anschließend in die Elektrodeionisationszelle geleitet, wo er die aus dem Diluat migrierenden Ionen aufnimmt.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzielbaren ionischen Leitfähigkeiten im abgereicherten Diluatstrom liegen abhängig von der Eingangsleitfähigkeit üblicherweise unter $1 \mu\text{S}/\text{cm}$. Es können sogar Leitfähigkeiten von unter $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist damit in allgemeinsten Form die Verwendung einer Elektrodeionisationszelle zum Entionisieren des Kühlmediums einer Brennstoffzelle.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Brennstoffzellenaggregat mit wenigstens einer Brennstoffzelle und einem ersten Kühlkreislauf für die Brennstoffzelle, wobei das Brennstoffzellenaggregat dadurch gekennzeichnet ist, dass in dem Kühlkreislauf wenigstens eine Elektrodeionisationszelle angeordnet ist, die von einem als Kühlmedium dienenden Diluatstrom und einem Konzentratstrom in durchströmt wird. Es können verschiedenste, an sich bekannte Elektrodeionisationszellen verwendet werden (vgl. beispielsweise Ganzl et al. "Electrodeionization", *Ultrapure Water*, July/August 1997).

Für die Elektroden der Elektrodeionisationszellen können geeignete Materialien wie z.B. Edelmetalle, insbesondere Platin, Metalloxide oder Graphite verwendet werden. Die Kathoden können beispielsweise auch aus Stahl oder Nickel bestehen. Der Abstand zwischen den Membranen beträgt üblicherweise mehrere hundert μm bis wenige cm. Die Stromdichten sind abhängig von der Restleitfähigkeit der Lösungen und können wenige mA/m^2 bis mehrere A/m^2 betragen. Bei einem kontinuierlichen Betrieb liegt der Energiebedarf einer solchen Elektrodeionisationszelle bei unter einem Watt pro Liter Lösung.

5

Gemäß einer Variante der Erfindung weisen die Kammern der Elektrodeionisationszelle keine Ionentauscherpackungen auf. In diesem Fall wird die Zelle als reine Elektrodialysezelle betrieben. Die erreichbaren Restleitfähigkeiten sind jedoch höher als im Falle einer vergleichbaren Elektrodeionisationszelle mit Ionentauscherpackungen.

Besonders bevorzugt sind jedoch Ionentauscherpackungen vorgesehen. Der Ionentauscher kann beispielsweise aus einem Mischbett aus Anionen- und Kationentauscherharzen bestehen, welches kathodenseitig durch eine Kationentauschermembran und anodenseitig durch eine Anionentauschermembran begrenzt ist. Die Packungen wird von dem abzureichernden Diluatstrom durchströmt. Die Ionentauschermembranen sind auf der dem Ionentauscherbett gegenüberliegenden Seite in Kontakt mit dem Konzentratstrom, der gleichzeitig in Kontakt mit den Elektroden steht, zwischen welchen das elektrische Feld aufgebaut wird. Diese Variante bietet die Möglichkeit, mehrere Diluat- und Konzentratkammern alternierend aufzubauen, um bei gleicher Elektrodenfläche einen höheren Volumendurchsatz zu ermöglichen.

Gemäß einer anderen Variante werden Kationentauscher- und Anionentauscherharze in zwei getrennten Kammern vom Diluat durchströmt. Die Kationentauscherharzpackung wird dabei auf einer Seite von einer Kationentauschermembran vom Konzentratstrom und auf der anderen Seite von einer sogenannten bipolaren Membran von der Anionentauscherharzpackung abgegrenzt. An der bipolaren Membran werden Protonen auf der Seite der Kationentauscherharzpackung und Hydroxylionen auf der Seite der Anionentauscherharzpackung freigesetzt. Die Anionentauscherharzpackung wird ihrerseits von einer Anionentauschermembran vom Konzentratstrom abgegrenzt.

Bevorzugt umspült der Konzentrationsstrom die Elektroden der Elektrodeionisationszelle. Wenn Bestandteile des Konzentratstroms empfindlich gegen Elektrodenreaktionen sind, kann man beispielsweise die Elektroden durch eine einfache ionenselektive Membran abschirmen, so dass auch anodisch bzw. kathodisch instabile Komponenten im Konzentratstrom vorliegen können. So kann man beispielsweise Glykole als Frostschutz zusetzen. Das Kühlmedium kann auch noch zusätzliche Korrosionsinhibitoren enthalten, wie zum Beispiel die in der Patentanmeldung DE-A 100 63 951 beschriebenen ortho-Kieselsäureester. Die ortho-Kieselsäureester haben vorzugsweise vier gleiche Alkoholat-Substituenten, der Form Tetra(Alkoholat)silan. Typische Beispiel für geeignete Kieselsäureester sind reine Tetraalkoxysilane, wie Tetramethoxysilan, Tetraethoxysilan, Tetra(n-propoxy)silan, Tetra(iso-propoxy)silan, Tetra(n-butoxy)silan, Tetra(tert.-butoxy)silan, Tetra(2-ethylbu-

6

toxy)silan, Tetra(2-ethylhexoxy)silan oder Tetra[2-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]ethoxy]silan. Die genannten Substanzen sind entweder kommerziell erhältlich oder durch einfache Umesterung eines Äquivalentes Tetramethoxysilan mit vier Äquivalenten des entsprechenden längerkettigen Alkohols oder Phenols durch Abdestillieren von Methanol herstellbar.

Als Kationentauschermembranen eignen sich insbesondere perfluorierte Membranen, wie beispielsweise Nafion®117, welches von der Firma DuPont hergestellt wird. Durch die Membranen diffundiert das Wasser wird durch Anlegen einer elektrischen Spannung an den gasentwickelnden Elektroden zu Wasserstoff bzw. Sauerstoff zerlegt. Gemäß einer weiteren Variante können auch Gasdiffusionselektroden eingesetzt werden, welche anodenseitig zugeführten Wasserstoff zu Protonen umsetzen und kathodenseitig Sauerstoff zu Wasser reduzieren. Bei einer derartigen Variante kann die Elektroden/Membran-Einheit direkt an den Diluatstrom angrenzen.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden unter Bezugnahme auf in den beigefügten Zeichnungen in dargestellte Ausführungsbeispiele ausführlicher erläutert.

In den Zeichnungen zeigt:

- 25 Figur 1 eine schematische Darstellung eines ersten Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellenaggregats mit einem Kühlkreislauf, in welchem eine Elektrodeionisationszelle angeordnet ist;
- Figur 2 eine detailliertere Darstellung der Elektrodeionisationszelle aus Figur 1, bei welcher der Ionentauscher als Mischbettpackung ausgebildet ist;
- 30 Figur 3 eine Variante der Figur 2, bei welcher der Ionentauscher separate Kammern für Anionen- bzw. Kationentauscherharze aufweist;
- 35 Figur 4 eine weitere Variante der Figur 2, bei welcher eine Membran-Elektroden-Einheit vorgesehen ist; und
- Figur 5 eine schematische Darstellung eines zweiten Ausführungsbeispiels eines erfindungsgemäßen Brennstoffzellenaggregats, bei welchem der Konzentratstrom einen Sekundärkühlkreislauf bildet.
- 40

In Fig. 1 ist ein erfindungsgemäßes Brennstoffzellenaggregat 10 schematisch dargestellt. Das Brennstoffzellenaggregat 10 umfasst einen Brennstoffzellenstapel 11, der Zufuhrleitungen für den Brennstoff 12, beispielsweise Wasserstoffgas, und Zufuhrleitungen für das Verbrennungsmittel 13, beispielsweise Luft oder Sauerstoff, aufweist. Bei der Zufuhr von gasförmigen Substanzen wird

7

zumindest eines der zugeführten Gase vor der Einleitung in den Brennstoffzellenstapel 11 befeuchtet, um ein Austrocknen der Polymermembranen zu verhindern. Die Reaktionsprodukte können den Brennstoffzellenstapel 11 über Auslassleitungen 14,15 verlassen.

5 Wird die Brennstoffzelle mit reinem Wasserstoff und Sauerstoff betrieben, so entsteht als Reaktionsprodukt Wasser, welches teilweise zum Befeuchten der über die Leitungen 12 und 13 einströmenden Gase verwendet werden kann. Im Fall der in Fig. 5 dargestellten Variante mit sekundärem Kühlkreislauf kann ein anderer Teil

10 des entstehenden Wassers auch zum Ausgleich der im sekundären Kühlkreislauf auftretenden Wasserverluste verwendet werden, wie weiter unten detaillierter beschrieben werden wird. Der von dem Brennstoffzellenstapel 11 erzeugte Strom kann über Sammelleitungen 16,17 zu positiven bzw. negativen Anschlussklemmen 18,19 geführt werden.

15

Das Brennstoffzellenaggregat 10 weist einen ersten Kühlkreislauf auf, der insgesamt mit der Bezugsziffer 20 bezeichnet ist. Als Kühlmittel kann beispielsweise Wasser verwendet werden, welches

20 je nach Einsatzgebiet weitere Hilfsstoffe, wie beispielsweise Frostschutzmittel oder Korrosionsinhibitoren enthalten kann. In dem Kühlkreislauf ist eine Umwälzpumpe 21 angeordnet, welche die Förderung des Kühlmediums bewirkt. Das Kühlmedium wird durch einen Wärmetauscher 22 transportiert, welcher beispielsweise mit

25 Umgebungsluft in thermischem Kontakt steht. Es kann jedoch auch, wie im Zusammenhang mit Fig. 5 beschrieben wird, ein thermischer Kontakt zu einem zweiten Kühlkreislauf realisiert werden. Stromabwärts von dem Wärmetauscher 22 ist bei dem erfindungsgemäßen Brennstoffzellenaggregat eine Elektrodeionisationszelle 23 an-

30 geordnet, welche die Ionenkonzentration im Kühlmittelkreislauf 20 verringert. Die Elektrodeionisationszelle 23 kann intermittierend betrieben werden. Man kann beispielsweise im Kühlkreislauf 20 einen Leitfähigkeitssensor 24 anordnen, welcher über einen Schalter 25 eine von einer Spannungsquelle 26 gelieferte Gleichspannung

35 auf die Elektroden der Elektrodeionisationszelle schaltet.

Das Kühlmedium des Kühlkreislaufs 20 fließt als sogenannter Diluatstrom 27 durch die Elektrodeionisationszelle 23. Ionen werden in dem Diluatstrom 27 abgereichert und in einem ebenfalls durch

40 die Zelle 23 geführten Konzentratstrom 28 angereichert. Ein besonderer Vorteil der Elektrodeionisationszelle ist darin zu sehen, dass im Betrieb gleichzeitig mit der Entionisierung des Diluats eine Regeneration der in der Zelle vorzugsweise angeordneten Ionentauscher stattfindet. Eine Erschöpfung des Ionentau-

45 schers, wie sie beispielsweise bei dem in WO 00/17951 beschriebenen Verfahren auftritt, wird bei der erfindungsgemäß vorgesehenen Verwendung einer Elektrodeionisationszelle zum Entionisieren ver-

5 mieden. Der für die Entsalzung und Regeneration erforderliche Energieaufwand ist relativ gering, so dass die Zelle vorteilhaft auch kontinuierlich betrieben werden kann. Je nach Eingangsleitfähigkeit des Kühlmittels werden mit einer Leistung von weniger
10 einem Watt pro Liter Lösung Ausgangsleitfähigkeiten von unter 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und sogar bis herab zu 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ erreicht (zum Vergleich sei angemerkt, dass im Dissoziationsgleichgewicht von reinem Wasser die minimal erreichbare Restleitfähigkeit ca. 0,05 $\mu\text{S}/\text{cm}$ be-
15 trägt).

10

Es können unterschiedlichste an sich bekannte Elektrodeionisationszellen in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden. Die Funktionsweise einer Elektrodeionisationszelle und typische Ausführungsbeispiele derartiger Zellen werden im folgenden unter
15 Bezugnahme auf die Fig. 2 bis 4 kurz beschrieben.

Prinzipiell besteht eine Elektrodeionisationszelle aus einem Membranstapel, in welchen anionen- und kationenpermeable Ionentauschermembranen alternierend angeordnet sind. Durch Abstandshalter
20 werden zwischen den Membranen parallele Fließkanäle gebildet. Jeder zweite Kanal ist mit Ionentauscherharz in dichter Packung befüllt. Durch die Ionentauscherpackungen fließt das abzureichernde Diluat, während in den dazwischen liegenden Kanälen das Konzentrat geführt wird, in welchem die aus dem Diluat entfernten Ionen
25 angereichert werden. Der Membranstapel wird durch ein Elektrodenpaar begrenzt, über das transversal ein Gleichspannungsfeld angelegt wird.

In der in Fig. 2 dargestellten Ausführungsform wird das Diluat 27
30 durch mehrere Kanäle 29,30 geleitet, die jeweils mit einem Mischbett aus Anionen- und Kationentauscherharzen gefüllt sind. Der Membranstapel wird von einer Kathode 31 und einer Anode 32 begrenzt. Die Ionentauscherpackungen sind kathodenseitig durch eine Kationentauschermembran 33,34 und anodenseitlich durch eine Anionentauschermembran 35,36 begrenzt. Zwischen den einzelnen Diluatkanälen 29, 30 wird der Konzentratstrom 28 geführt. Unter dem Einfluss des elektrischen Feldes werden die Ionen über das Ionentauscherharz und die Membranen aus dem Diluatkanal in den Konzentratkanal übergeführt. Durch den alternierenden Aufbau von Di-
40 luat- und Konzentratkanälen ist es möglich, bei gegebener Elektrodenfläche einen höheren Volumendurchsatz zu erreichen. Im Eintrittsbereich 37,38 des Diluats in die Kanäle 29,30 werden Kationen über die kationenpermeable Membran 33,34 und Anionen über die anionenpermeable Membran 35,36 in den Konzentratkanal 28
45 überführt. Im Austrittsbereich 39,40 tritt dagegen vermehrt die Dissoziation von Wasser auf, wobei die gebildeten Protonen und Hydroxylionen die Ionentauscher in die H^+ - bzw. OH^- -Form überfüh-

ren. Die im Eingangsbereich freigesetzten Ionen werden über die Harzoberfläche weitergeleitet, so dass gleichzeitig mit der Entionisierung eine Regeneration der Ionentauscherharze gewährleistet ist.

5

Bei der in Fig. 3 dargestellten Variante der Elektrodeionisationszelle 23 liegt im Gegensatz zur Variante der Fig. 2 kein Mischbett vor, sondern das Kühlmedium für die Brennstoffzelle wird als Diluat 27 zunächst durch eine Kationentauscherharzpackung 41 und anschließend durch eine Anionentauscherharzpackung 42 geleitet. Im dargestellten Beispiel sind die Packungen 41 und 42 als Doppellage ausgebildet und werden durch eine sogenannte bipolare Membran 43 voneinander getrennt. An der bipolaren Membran 43 werden Protonen auf der Seite der Kationentauscherharzpackung 41 und Hydroxylionen auf der Seite der Anionentauscherharzpackung 42 freigesetzt. Die Kationentauscherharzpackung 41 wird zu Kathode 44 hin von einer kationenpermeablen Membran 45 begrenzt, während die Anionentauscherharzpackung 42 zur Anode 46 hin von einer anionenpermeablen Membran 47 begrenzt wird. Die Harzdoppellage wird demnach nur an ihrer Ober- und Unterseite von dem Konzentrat 28 umströmt.

In den dargestellten Beispielen lassen sich die Elektroden durch geeignete Membranen gegen die Konzentratlösung abschirmen, so dass auch anodisch bzw. kathodisch instabile Komponenten im Konzentratstrom vorliegen können. Die Kathode lässt sich beispielsweise durch eine anionenpermeable Membran und die Anode und eine kationenpermeable Membran abschirmen. Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung eignen sich daher insbesondere zur Entionisierung von Kühlmitteln von Brennstoffzellen, die aufgrund ihres Anwendungsbereichs mit Frostschutzmitteln versetzt werden müssen. So ist die Erfindung für Anwendungen im Automobilbereich besonders geeignet, da beispielsweise Wasser/Glykol-Gemische als Kühlmittel verwendet werden können.

35

Durch die Membranen diffundierendes Wasser wird durch Anlegen einer elektrischen Spannung an den gasentwickelnden Elektroden zu Wasserstoff bzw. Sauerstoff zersetzt.

Auch bei dem Ausführungsbeispiel der Fig. 4 werden wieder eine separate Kationentauscherpackung 48 und Anionentauscherpackungen 49 verwendet. Die Elektroden sind als Membran/Elektrodeneinheit ausgebildet. So liegt die Anode 50 mit einer zwischengeschalteten kationenpermeablen Membran 51 unmittelbar an der Kationentauscherpackung 48 an, während die Katode 52 mit einer anionenpermeablen Membran 53 an der Anionentauscherpackung 49 anliegt. Der Konzentratstrom 28 wird in einem Kanal zwischen den Packungen 48

10

und 49 geführt und ist durch eine kationenpermeable Membran 54 bzw. eine anionenpermeable Membran 55 begrenzt.

Die Elektroden können als Gasdiffusionselektroden ausgebildet
5 sein.

Schließlich zeigt Fig. 5 eine Variante des Brennstoffzellenaggre-
gats 10 der Fig. 1, bei welcher der Konzentratstrom 28 als Sekun-
därkühlkreislauf 56 dient. Die Komponenten, die bereits im Zusam-
menhang mit der Variante der Figur 1 beschrieben wurden, sind mit
den gleichen Bezugsziffern bezeichnet und werden hier nicht mehr
erläutert. Der Konzentratstrom 28 nimmt in dem Wärmetauscher 22
Wärme aus dem Diluatstroms 27 auf. Der gekühlte Diluatstrom 27
wird der Elektrodeionisationszelle 23 zugeführt. Der erwärmte
15 Konzentratstrom wird zunächst über einen Hauptwärmekühler 57 ge-
leitet und nach Abkühlung ebenfalls der Elektrodeionisationszelle
zugeführt. In dem Sekundärkühlkreislauf 56 ist eine Förderpumpe
58 angeordnet. Über eine Leitung 59 können bei Bedarf Wasserver-
luste in dem Sekundärkühlkreislauf 56 ersetzt werden. Wird die
20 Brennstoffzelle mit reinem Wasserstoff und Sauerstoff gespeist,
kann ein Teil des als Reaktionsprodukt anfallenden Wassers aus
den Leitungen 14, 15 über die Leitung 59 in den Sekundärkühl-
kreislauf 56 eingespeist werden.

25

30

35

40

45

Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zum Entionisieren eines in einem ersten Kühlkreislauf zirkulierenden Kühlmediums einer Brennstoffzelle, wobei man das Kühlmedium zumindest intermittierend elektrochemisch entionisiert.
- 10 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Kühlmedium kontinuierlich entionisiert.
3. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man beim Entionisieren das Kühlmedium als Diluatstrom durch eine Elektrodeionisationszelle führt.
- 15 4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man den Diluatstrom vor dem Entionisieren abkühlt.
- 20 5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Konzentratstrom der Elektrodeionisationszelle in einem zweiten Kühlkreislauf abkühlt und anschließend zum Abkühlen des Diluatstroms verwendet.
- 25 6. Verwendung einer Elektrodeionisationszelle zum Entionisieren eines Kühlmediums einer Brennstoffzelle.
7. Brennstoffzellenaggregat (10) mit wenigstens einer Brennstoffzelle (11) und einem ersten Kühlkreislauf (20) für die Brennstoffzelle, dadurch gekennzeichnet, dass in dem Kühlkreislauf (20) wenigstens eine Elektrodeionisationszelle (23) angeordnet ist, die von einem als Kühlmedium dienenden Diluatstrom (27) und einem Konzentratstrom (28) durchströmt wird.
- 30 8. Brennstoffzellenaggregat gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodeionisationszelle (23) ein von dem Diluatstrom (27) durchströmtes Mischbett (29,30) aus Anionen- und Kationentauscherharzen umfasst.
- 35 9. Brennstoffzellenaggregat gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektrodeionisationszelle eine von dem Diluatstrom (27) durchströmte erste Kammer mit einem Kationentauscherharz (41;48) und eine zweite Kammer mit einem Anionentauscherharz (42;49) umfasst.
- 40 45

12

10. Brennstoffzellenaggregat in gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine bipolare Membran (43) zwischen der ersten Kammer und der zweiten Kammer angeordnet ist.
- 5 11. Brennstoffzellenaggregat gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Konzentratstrom (28) in einem zweiten Kühlkreislauf (56) geführt wird, wobei stromaufwärts von der Elektrodeionisationskammer (23) ein Wärmetauscher (22) angeordnet ist, welcher den ersten und den zweiten
- 10 Kühlkreislauf (20,56) thermisch koppelt.

15

20

25

30

35

40

45

1/3

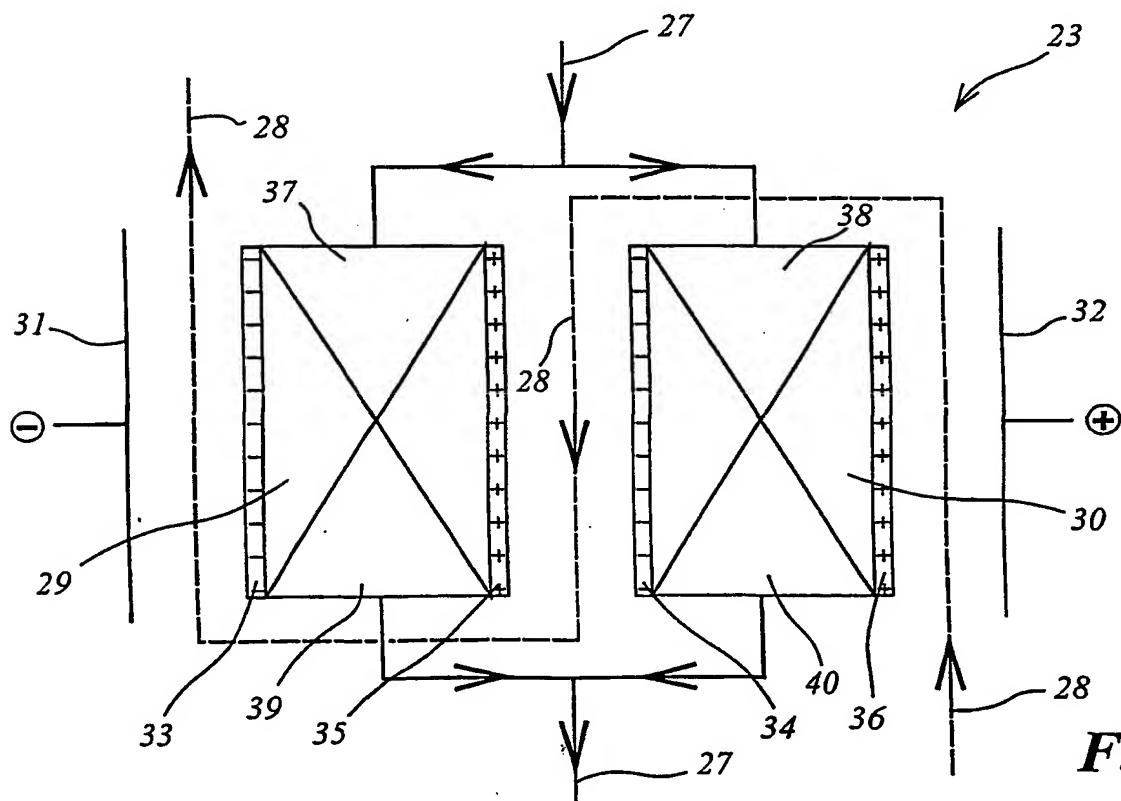
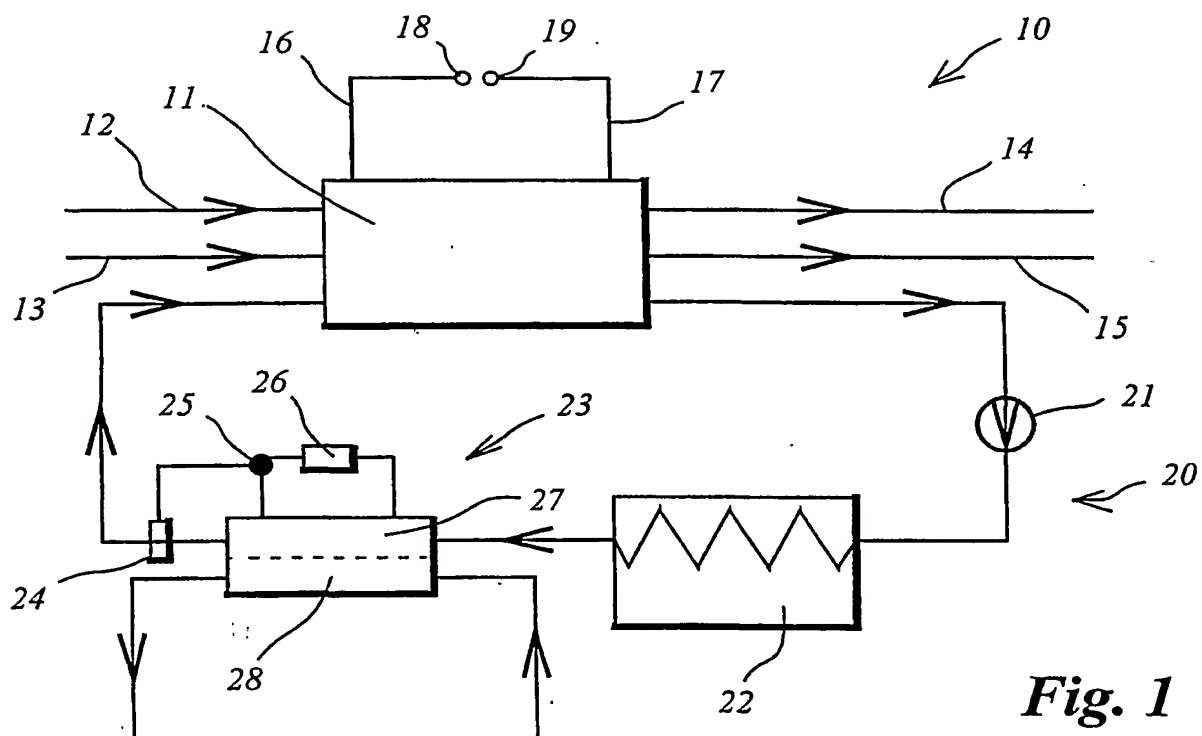
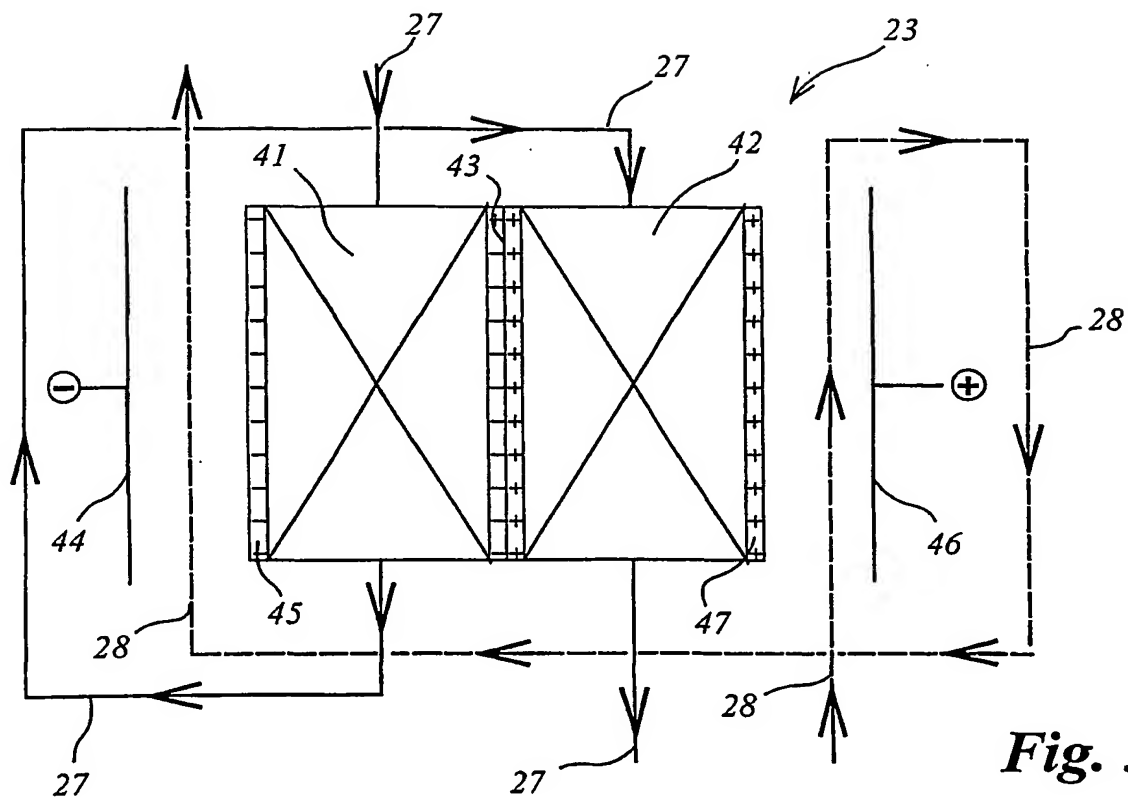
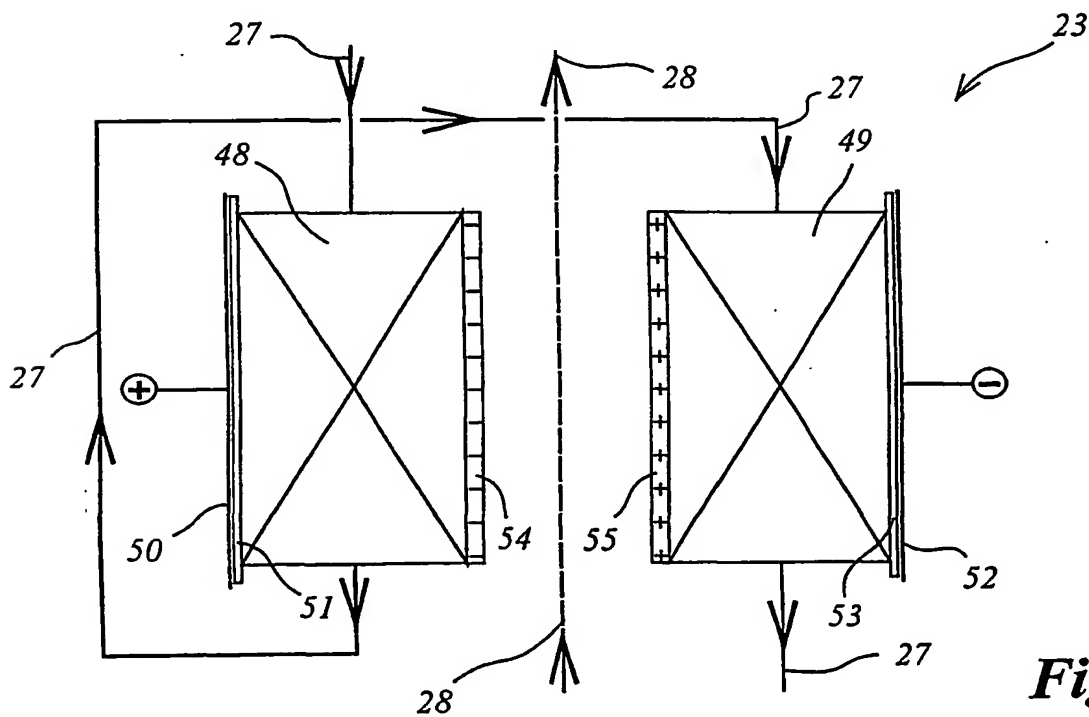
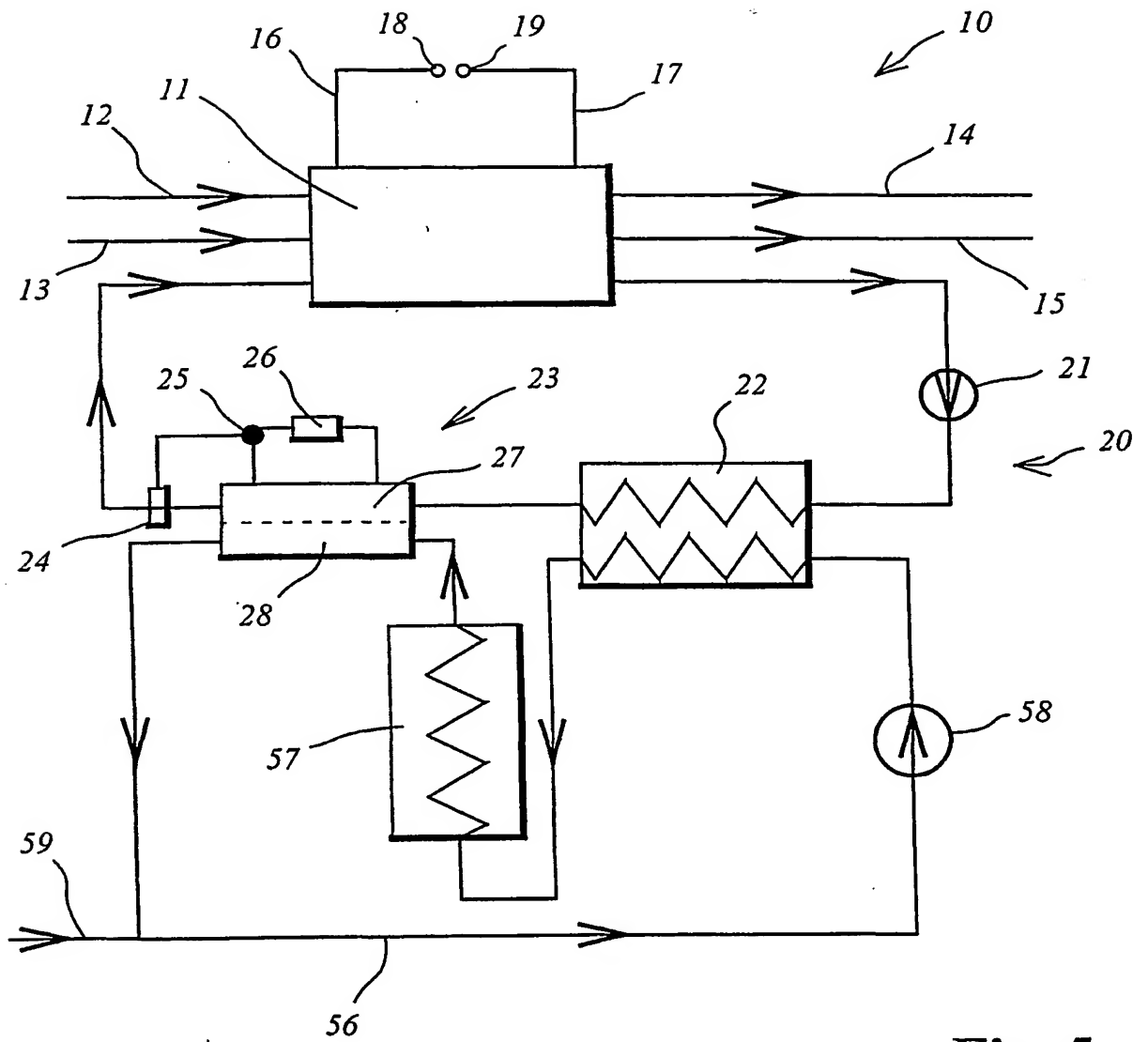


Fig. 2

2/3

**Fig. 3****Fig. 4**

3/3

**Fig. 5**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. August 2002 (15.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2002/063707 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 8/04**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/001074

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Februar 2002 (01.02.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
101 04 771.1 2. Februar 2001 (02.02.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESellschaft** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KORMANN, Claudius**

[DE/DE]; Frankenstrasse 19, 67105 Schifferstadt (DE).
FISCHER, Andreas [DE/DE]; Dhauner Strasse 27, 67067
Ludwigshafen (DE).

(74) Anwalt: **REITSTÖTTER, KINZEBACH & PART-
NER**; Sternwartstr. 4, 81679 München (DE).

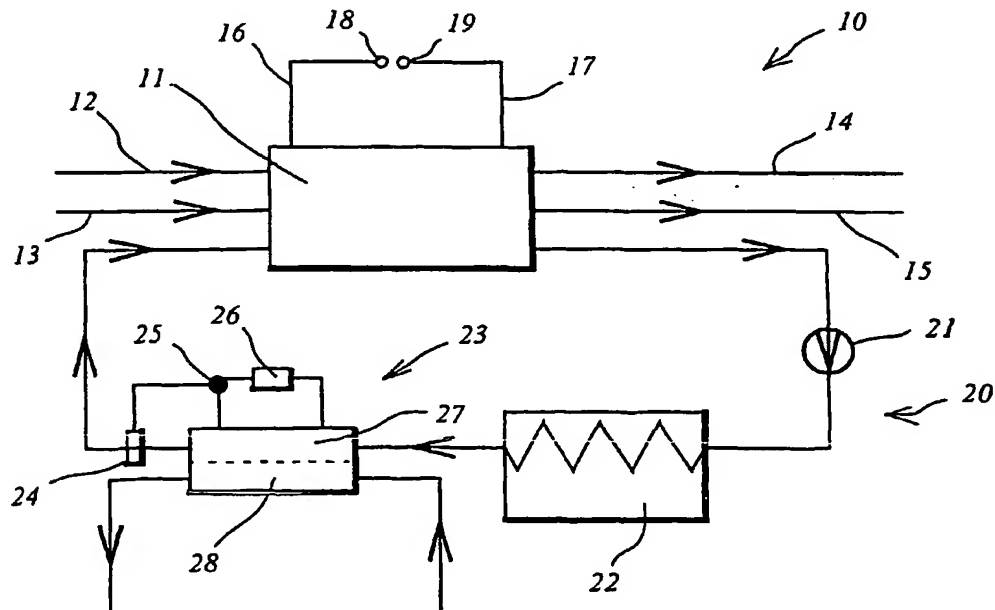
(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR DEIONISING COOLING MEDIA FOR FUEL CELLS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUM ENTIONISIEREN VON KÜHLMEDIEN FÜR BRENNSTOFF-
ZELLEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for deionising a cooling medium of a fuel cell (11), said cooling medium circulating in a cooling circuit (20). Said cooling medium is at least intermittently, but preferably continuously, electrochemically deionised. To this end, at least one electrodeionisation cell (23) is arranged in the cooling circuit, a concentrate flow (28) and a diluate flow (27) used as a cooling medium passing through said cell. The concentrate flow (28) can be part of a secondary cooling circuit.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2002/063707 A3



eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen

Recherchenberichts:

22. Januar 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entionisieren eines in einem Kühlkreislauf (20) zirkulierenden Kühlmediums einer Brennstoffzelle (11), wobei man das Kühlmedium zumindest intermittierend, vorzugsweise aber kontinuierlich elektrochemisch entionisiert. Dazu ist in dem Kühlkreislauf wenigstens eine Elektrodeionisationszelle (23) angeordnet, die von einem als Kühlmedium dienenden Diluatstrom (27) und einem Konzentratstrom (28) durchströmt wird. Der Konzentratstrom (28) kann Teil eines Sekundärkühlkreislaufes sein.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 02/01074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 H01M8/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 980 716 A (AZAKAMI FUMIO ET AL) 9 November 1999 (1999-11-09)	1-3,6,7
Y	column 2, line 54-61 column 3, line 65 -column 5, line 23 figure 1	8-10
P,X	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 25, 12 April 2001 (2001-04-12) & JP 2001 236981 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 31 August 2001 (2001-08-31) abstract --- -/--	1,2,6,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 August 2003

Date of mailing of the international search report

12/08/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Engl, H

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Application No
PCI/EP 02/01074

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00 17951 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;WATSON MARK K (CA); ST PIERRE JEAN (CA); CA) 30 March 2000 (2000-03-30) page 6, line 5-18 page 9, line 8-31 figures 1B,1C -----	1-11
Y	US 4 632 745 A (GIUFFRIDA ANTHONY J ET AL) 30 December 1986 (1986-12-30) column 4, line 64 -column 5, line 27 column 6, line 32-50 figures 1,7 -----	8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In 1al Application No
PCT/EP 02/01074

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5980716	A	09-11-1999	JP	9161833 A	20-06-1997
JP 2001236981	A	31-08-2001	NONE		
WO 0017951	A	30-03-2000	AU	5723099 A	10-04-2000
			CA	2344856 A1	30-03-2000
			WO	0017951 A1	30-03-2000
			EP	1116296 A1	18-07-2001
US 4632745	A	30-12-1986	US	RE35741 E	10-03-1998
			US	4925541 A	15-05-1990
			DE	3568946 D1	27-04-1989
			EP	0170895 A2	12-02-1986
			JP	1782943 C	31-08-1993
			JP	4072567 B	18-11-1992
			JP	61107906 A	26-05-1986
			US	4956071 A	11-09-1990
			US	5154809 A	13-10-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ☐ altes Aktenzeichen

PCT/EP 02/01074

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 H01M8/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 980 716 A (AZAKAMI FUMIO ET AL) 9. November 1999 (1999-11-09)	1-3,6,7
Y	Spalte 2, Zeile 54-61 Spalte 3, Zeile 65 -Spalte 5, Zeile 23 Abbildung 1	8-10
P,X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 25, 12. April 2001 (2001-04-12) & JP 2001 236981 A (FUJI ELECTRIC CO LTD), 31. August 2001 (2001-08-31) Zusammenfassung	1,2,6,7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

1. August 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

12/08/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Engl, H

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In ☐ Aktenzeichen

PCT/EP 02/01074

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00 17951 A (BALLARD POWER SYSTEMS ;WATSON MARK K (CA); ST PIERRE JEAN (CA); CA) 30. März 2000 (2000-03-30) Seite 6, Zeile 5-18 Seite 9, Zeile 8-31 Abbildungen 1B,1C	1-11
Y	US 4 632 745 A (GIUFFRIDA ANTHONY J ET AL) 30. Dezember 1986 (1986-12-30) Spalte 4, Zeile 64 -Spalte 5, Zeile 27 Spalte 6, Zeile 32-50 Abbildungen 1,7	8-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. Aktenzeichen
PCT/EP 02/01074

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5980716 A	09-11-1999	JP 9161833 A	20-06-1997
JP 2001236981 A	31-08-2001	KEINE	
WO 0017951 A	30-03-2000	AU 5723099 A	10-04-2000
		CA 2344856 A1	30-03-2000
		WO 0017951 A1	30-03-2000
		EP 1116296 A1	18-07-2001
US 4632745 A	30-12-1986	US RE35741 E	10-03-1998
		US 4925541 A	15-05-1990
		DE 3568946 D1	27-04-1989
		EP 0170895 A2	12-02-1986
		JP 1782943 C	31-08-1993
		JP 4072567 B	18-11-1992
		JP 61107906 A	26-05-1986
		US 4956071 A	11-09-1990
		US 5154809 A	13-10-1992